

N° 623.888



Classification Internationale :

C07c

Brevet mis en lecture le :

15-2-1963

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
ET DE L'ÉNERGIE

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques et de l'Energie,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu le procès-verbal dressé le 22 octobre 1962 à 15 h. 15  
au greffe du Gouvernement provincial du Brabant;*

### ARRÊTE :

**Article 1.** — Il est délivré à la Sté dite: BADISCHE ANILIN-& SODA-  
FABRIK AKTIENGESSELLSCHAFT,  
Ludwigshafen am Rhein, (Allemagne),  
repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,  
un brevet d'invention pour : Production d'éthers N-méthyloliques,  
(Inv. MM. H. Petersen, H. Brandeis et K. Fikentscher).

**Article 2.** — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention,  
soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 novembre 1962.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

623888

O.Z. 22 140  
B.33.342  
AMPH.

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par

la société dite :

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

ayant pour objet : " PRODUCTION D'ETHERS N-METHYLOLIQUES ".-

---

Qualification proposée : BREVET D'INVENTION.

Inventeurs : Harro PETERSEN, Hans BRANDEIS et Rolf FIKENTSCHER.

623888

O.Z.22.140.

B.33.342.

TO.

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé pour la production d'éthers N-méthyloliques.

On sait que les composés N-méthyloliques d'amides d'acides carboxyliques, d'urées, de thiourées, ainsi que de mélamines et d'uréthanes, peuvent être éthérifiés avec des alcools en présence d'acides. Les composés N-méthyloliques sont, dans ce cas, mis en réaction dans un excès d'alcools complètement ou pratiquement anhydres. Les mélanges réactionnels sont ensuite neutralisés et l'excès d'alcool est éliminé. Dans ce procédé, il se forme souvent, par suite de la présence d'acides, des réactions secondaires indésirables, conduisant à des impuretés dans les produits en quantité plus ou moins élevée. Les éthers N-méthyloliques préparés de cette manière présentent en outre une teneur en électrolytes ou en cendres en une quantité variant suivant le genre et la quantité de l'acide mis en oeuvre et du produit employé pour la neutralisation.

Or, on a trouvé que des éthers N-méthyloliques peuvent être préparés avantageusement par réaction de composés N-méthyloliques avec des alcools en présence de catalyseurs acides, lorsqu'on utilise, comme catalyseurs, des échangeurs d'ions acides.

On obtient, par ce procédé, des produits très purs qui ne renferment pas d'électrolytes et pas de cendres. Les échangeurs d'ions peuvent, après séparation du mélange réactionnel, être réutilisés tels quels. Le procédé peut être facilement mis en oeuvre en régime continu en faisant passer

le mélange des matières de départ sur des échangeurs d'ions acides disposés en lit fixe. La préparation des composés N-méthyloliques et leur étherification peut aussi être effectuée en une seule phase de travail. A cet effet, on fait agir sur le composé de départ qui doit renfermer au moins un atome d'hydrogène fixe sur un atome d'azote, du formaldéhyde et un alcool, en présence d'échangeurs d'ions acides.

Des composés N-méthyloliques appropriés dérivent, de préférence, d'amides d'acides carboxyliques, d'urées, de thiourées, de mélamines ou d'uréthanes. A titre d'exemples on notera : la N-méthylolurée, la N,N'-diméthylolurée, la N-méthylolthiourée, la N,N'-diméthylolthiourée, la N-méthyl-N-méthylolurée, la N-phényl-N-méthylolurée, la N-phényl-N-méthylolthiourée, la N,N'-diméthyl-N-méthylolurée, la N,N'-dibutyl-N-méthylolthiourée, la N,N'-diméthyl-N-méthylolurée, la N,N'-diméthylol-éthylène-urée, la N,N'-diméthylol-propylène-urée, la N,N'-diméthylol-méthyl-5-hexahydro-1,3,5-triazinone-2, la tétraméthylolacétylène-diurée, les composés méthyloliques de la mélamine, comme par exemple l'hexaméthylol-mélamine, le N-méthylolformamide, le N-méthylolacétamide, le N-méthylol-éthyluréthane et le N,N'-diméthylolbutane diol-1,4-diuréthane. Il va sans dire que des mélanges de composés N-méthyloliques peuvent également être mis à réagir d'après le nouveau procédé.

Les composés N-méthyloliques peuvent être étherifiés avec des alcools aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou hétérocycliques quelconques. Les alcools peuvent être mono- ou polyvalents et renfermer des atomes ou des groupes qui sont inertes dans les conditions de la réaction. A titre d'exemples d'alcools appropriés on citera, entre autres, le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isobutanol, l'alcool laurique, l'alcool stéarylique, l'alcool allylique, l'alcool

oléylique, l'alcool propargylique, le cyclopentanol, le cyclohexanol, le cyclododécanol, l'alcool benzylique, l'alcool  $\beta$ -phényléthylique, l'alcool furfurylique, le butane diol-1,4, la glycérine, le diéthylèneglycol, l'éther monobutylique de l'éthylèneglycol, l'éthylène-chlorhydrine et le nitro-2 propanol-1.

Parmi les échangeurs d'ions acides on citera, notamment, les résines de polystyrène sulfurées dans le noyau. Le charbon actif sulfuré et des argiles activées par des acides sont toutefois aussi souvent appropriés.

Le procédé suivant la présente invention est mis en oeuvre, par exemple, en dissolvant le composé N-méthylolique dans un excès de l'alcool servant à l'éthérification et en ajoutant l'échangeur d'ions acide, avantageusement en une proportion de 10 à 50% par rapport au poids du composé N-méthylolique. Il est aussi possible d'opérer en présence de solvants inertes, tels que le dioxanne, le tétrahydrofuranne, les hydrocarbures aromatiques. On effectue la réaction, de préférence, à une température comprise entre 20 et 100°C, de préférence entre 30 et 80°C. La réaction terminée, on sépare le catalyseur par filtration; à partir du filtrat, on obtient le produit de la réaction par concentration et cristallisation ou par distillation fractionnée.

Les éthers N-méthyloliques obtenus suivant le nouveau procédé constituent d'intéressants auxiliaires pour le traitement des textiles et la production de peintures et vernis.

Les parties indiquées dans les exemples suivants sont en poids.

623888

Exemple 1

On introduit 120 parties de N,N'-diméthylolurée dans une suspension de 50 parties d'échangeur d'ions fraîchement activé "Dowex 50" (polystyrène renfermant des groupes acide sulfonique) dans 500 parties de méthanol. Le mélange est chauffé, en brassant, à 50°C. Au bout de 1 heure, on sépare l'échangeur d'ion par filtration et on sèche le filtrat jusqu'à siccité dans le vide de la trompe à eau. Par séchage de la bouillie cristalline, on obtient 14,1 parties d'éther diméthylque de la N,N'-diméthylolurée. Selon l'analyse élémentaire, le spectre infra-rouge et le point de fusion, le produit est identique à l'éther diméthylque de la N,N'-diméthylolurée obtenu de la façon habituelle.

Exemple 2

306 parties d'hexaméthylolmélamine sont mises en suspension dans 1000 parties de méthanol. On ajoute 50 parties de l'échangeur d'ions utilisé à l'exemple 1 et on brasse le mélange pendant 1 heure entre 55 et 60°C. On sépare l'échangeur d'ions par filtration et on évapore le filtrat jusqu'à siccité. Le résidu qui reste après évaporation cristallise en peu de temps. On obtient 385 parties d'éther hexaméthylque de l'hexaméthylolmélamine, ce qui correspond à un rendement de 99% de celui de la théorie.

Analyse :  $C_{15}H_{30}N_6O_6$  (390)

Calculé : C = 46,0% ; H = 7,7% ; O = 24,6% ; N = 21,6%

Trouvé ; C = 45,4 ; H = 7,6% ; 24,7% ; N = 22,3%.

EXEMPLE 3.

On ajoute 126 parties de mélamine à 650 parties de formaldéhyde à 37%, stabilisé avec du méthanol, puis on chauffe le mélange pendant 15 minutes à 70°C. On ajoute 1000 parties de méthanol et 100 parties de l'échangeur d'ions utilisé à l'exemple 1. On chauffe le mélange pendant 1/2 heure en

623888

brassant et à reflux. Après avoir séparé par filtration l'échangeur d'ions, on élimine, par concentration sous dépression jusqu'à siccité, le méthanol et le formaldéhyde en excès, ainsi que l'eau réactionnelle. On obtient 380 parties d'éther hexaméthylque de la hexaméthylolmélamine.

#### EXEMPLE 4

14,6 parties de diméthylol-éthylène-urée sont mises en suspension dans 500 parties d'éthanol, puis sont chauffées pendant 1 heure, en brassant, à 55-60°C, sous addition de 30 parties d'échangeur d'ions "Amberlite IR 120" (polystyrène renfermant des groupes acide sulfonique). On sépare ensuite l'échangeur d'ions par filtration et on chasse du filtrat l'alcool en excès par distillation dans le vide de la trompe d'eau. Le résidu cristallin qui reste alors est séché. Le rendement en éther diméthylque de la diméthylol-éthylène-urée s'élève à 165 parties, ce qui correspond à 95% du rendement théorique. Les données obtenues lors de l'analyse élémentaire, le spectre infra-rouge et les résultats de la chromatographie sur papier du produit recristallisé concordent avec ceux d'un produit préparé par le procédé suivi jusqu'ici.

#### EXEMPLE 5

100 parties de propylène-urée sont ajoutées, simultanément avec 30 parties d'échangeur d'ions activé "Dowex 50" (polystyrène renfermant des groupes acide sulfonique) à un mélange de 165 parties de formaldéhyde à 37% stabilisé avec du méthanol et de 500 parties de méthanol. On chauffe le mélange pendant 1 heure à 40-50°C en brassant et en réfrigérant à reflux. On sépare ensuite le catalyseur par filtration et on évapore le filtrat sous vide jusqu'à siccité. On obtient 180 parties d'éther diméthylque de la diméthylolpropylène-urée. Les caractéristiques obtenues lors de l'analyse élémentaire, le spectre infra-rouge et les résultats de la chromatographie sur papier, concordent avec ceux d'un produit préparé de la façon habituelle.

623888

REVENDEICATIONS.

1.- Procédé pour la production d'éthers N-méthyloliques par réaction de composés N-méthyloliques avec des alcools en présence de catalyseurs acides, caractérisé en ce qu'on utilise, comme catalyseurs, des échangeurs d'ions acides.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, comme matière de départ, un composé N-méthylolique d'un amide d'acide carboxylique, d'urée, de thio-urée, de mélamine ou d'uréthane.

3.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on effectue la préparation du composé N-méthylolique et son étherification en un seul stade, en faisant réagir du formaldéhyde et un alcool, en présence d'un échangeur d'ions acide, sur le composé de départ renfermant au moins un atome d'hydrogène fixé sur un atome d'azote.

BOULEVARD, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000

P. - *Carlisle, London*

*Carlisle, London*

P. 1<sup>re</sup> A. VAN DER HAEGHEN



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**